

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-501977

(43)公表日 平成11年(1999)2月16日

(51) Int.Cl.⁶
 C 08 G 18/00
 C 08 J 9/04
 F (C 08 G 18/00
 101:00)
 C 08 L 75:04

識別記号

F I
 C 08 G 18/00
 C 08 J 9/04

G
 C F F

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 27 頁)

(21) 出願登号 特願平9-523827
 (22) 出願日 平成8年(1996)12月20日
 (25) 請訟文提出日 平成9年(1997)8月22日
 (36) 國際出願番号 PCT/US96/20411
 (37) 國際公開番号 WO97/23553
 (38) 國際公開日 平成9年(1997)7月3日
 (31) 優先権主張番号 60/009,082
 (32) 優先日 1995年12月22日
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
 DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
 U, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, K
 R, RU

(71) 出願人 オーエスアイ スペシャルティーズ イン
 コーポレイテッド
 アメリカ合衆国 06831-2559 コネティ
 カット州 グリニッジ ワン アメリカン
 レーン
 (72) 発明者 ミラー、グレン エイ.
 アメリカ合衆国 25312 ウエストヴォー
 ジニア州 チャールストン ウエスト ワ
 シントン ストリート 2225
 (74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外1名)

(54) 【発明の名称】 エノールエーテルでキャップしたポリエーテル及びそれから製造した界面活性剤

(57) 【要約】

エノールエーテルでキャップされたポリエーテル-ポリ
 シロキサンコポリマーをポリウレタン発泡体製造におけ
 る界面活性剤として使用することが記載されている。こ
 れらエノールエーテルでキャップされた界面活性剤は高
 いキャッピング効果と良好な性能を示す。さらに、これ
 らは、水/アミン・プレミックス中で安定である。

(2)

特表平11-501977

【特許請求の範囲】

1. ポリエーテルポリオールと、有機ジイソシアナートと、少なくとも一種の触媒と、発泡剤と、式： $M''D_xD'', T_zM''$ で表されるポリエーテルポリシロキサンコポリマー界面活性剤とを共に混合することから成る、ポリウレタン発泡体の製造方法。

ここで、

M'' は、 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 、或いは $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ を表し、

D は、 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ を表し、

D'' は、 $(CH_3)(R)SiO_{2/2}$ を表し、

T は、 $CH_3SiO_{3/2}$ を表し、

x は約20乃至約220、 y は約5乃至約34、 z は4未満であって、

R は、1乃至18個の炭素原子を有するアルキル、アリール、アルアルキル基、及び、下記のグループ(1)及び(2)から選択されるポリエーテルを含む置換基から成る群から選択される：

(1) 平均分子量が3000ドルトン以上の $B-O(C_2H_4O)_{a'}(C_2H_6O)_{b'}R''$ ポリエーテルであって、

ここで、

B は、 $C_2 \sim C_4$ のアルキル橋状基であり、

a' 及び b' は、独立に各々0或いは正数、但し、ボ

リエーテルの総分子量は3000ドルトン以上であり、

R'' は、 $-H$ 、1~18個の炭素原子を有するアルキル基、 $-C(O)R'''$ 、 $-C(O)OR'''$ 、 $-C(O)NHR'''$ 、又は、 X であり、

X は、 $R'''_2C=CR'''_2-O-R'''$ 、又は、環式 $- (CR'''_2)_r - Z_s - (CR'''_2)_r - CR''' = CR'''_2 - O -$ から誘導されたエノールエーテルキャッピング部分から成る群から選択される基であり、

ここで、 r は1乃至5、 s と r' は0乃至1、 Z はO、S、又は SiR'''_2 、であって、 R''' は、 $-H$ 、又は、炭素原子が8個までの1官能性アルキル、アルアルキル、若しくはアリール基である。

(3)

特表平11-501977

(2) 平均分子量が300~3000ドルトンであるE-O(C₂H₄O)_a- (C₃H₆O)_b-R"ポリエーテルであつて、

ここで、a"及びb"は独立に各々0又は正数、但し、ポリエーテルの総分子量は300と3000ドルトンの間であり、E、R"及びR'"の各部分は前記定義の通りである。

ただし、(i)シリコーン主鎖当りの平均少なくとも1個のR基は、グループ(1)又は(2)のいずれかのグループから選択されたポリエーテルでなければならず、(ii)いずれかのグループから選択された複数のポリエー

テルが存在してもよく、(iii)プロピレンオキシド(C₃H₆O)の20%までの部分が、より高分子量のアルキレンオキシドで置き換えられてもよく、かつ、(i)少なくとも1個のベンダントポリエーテルがX部分でキャップされていなければならない。

2. 少なくとも1つのR置換基がグループ(1)から選択される、請求の範囲1に記載の方法。

3. ポリエーテルを含む置換基である少なくとも2つのR置換基があり、各々は、その分子量又はEO/PO比において互いに異なっている、請求の範囲2に記載の方法。

4. 和x+yが40を越える、請求の範囲2に記載の方法。

5. 比x/yが20を越えない、請求の範囲2に記載の方法。

6. 全ポリエーテル置換基の混合平均分子量が1000ドルトンから3000ドルトンまでの範囲内にある、請求の範囲2に記載の方法。

7. 全ポリエーテル置換基の混合平均分子量が110

0ドルトンから2300ドルトンまでの範囲内にある、請求の範囲2に記載の方法。

8. 少なくとも1つのR置換基がグループ(2)から選択される、請求の範囲1に記載の方法。

9. 和x+yが80を越えない、請求の範囲8に記載の方法。

(4)

特表平11-501977

10. 和 $x + y$ が 30 から 50 の範囲内にある、請求の範囲 8 に記載の方法。

11. 少なくとも 1 つの R 置換基がグループ (2) のポリエーテルから選択され、かつ、20 重量 % 以下のプロピレンオキシド残分を含み、なおかつ、混合平均分子量が 300 乃至 750 ドルトンである、請求の範囲 8 に記載の方法。

12. ポリエーテルポリオールと、有機ジイソシアナートと、少なくとも一種の触媒と、発泡剤と、式 : $M''D_x D'', T_z M''$ で表されるポリエーテル-ポリシロキサンコポリマー界面活性剤とを共に混合して製造したポリウレタン発泡体。

ここで、

M'' は、 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 、或いは $R(CH_3)_2SiO_{2/2}$

$iO_{2/2}$ を表し、

D は、 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ を表し、

D'' は、 $(CH_3)_2(R)SiO_{2/2}$ を表し、

T は、 $CH_3SiO_{3/2}$ を表し、

x は約 20 乃至約 220、y は約 5 乃至約 34、z は 4 未満であって、

R は、1 乃至 18 個の炭素原子を有するアルキル、アリール、アルアルキル基、及び、下記のグループ (1) 及び (2) から選択されたポリエーテルを含む置換基から成る群から選択される：

(1) 平均分子量が 3000 ドルトン以上の $B-O(C_2H_4O)_a-O(C_2H_4O)_b-R''$ ポリエーテルであって、

ここで、

B は、C₂ ~ C₄ のアルキル橋状基であり、

a' 及び b' は独立に各々 0 又は正数、ただしポリエーテルの総分子量は 3000 ドルトン以上であり、

R'' は、-H、1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基、-C(O)R'''、-C(O)OR'''、-C(O)NHR'''、又は X であって、

X は、 $R'''_2C=CR'''-O-R'''$ 、又は、環式 $- (CR''')_n - Z_1 - (CR''')_m - CR''' = CR'''-O-$ から誘導されたエノール-エーテルキャッピング部分から成る群から選択される基であり、

(5)

特表平11-501977

ここで、 r は 1 乃至 5、 s 及び r' は 0 乃至 1、 Z は、

0、S、或いは $S \sim R'''$ であって、 R''' は、-H、或いは炭素原子が 8 個までの 1 官能性アルキル、アルアルキル、或いはアリール基である。

(2) 平均分子量が 300 ~ 3000 ドルトンである $B-O(C_2H_4O)_a \sim (C_3H_6O)_b-R''$ ポリエーテルであって、

ここで、 a " 及び b " は独立に各々 0 又は正数、但しポリエーテルの総分子量は 300 と 3000 ドルトンの間であり、B、R" 及び R'" の各部分は前記定義の通りである。

ただし、(i)シリコーン主鎖当りの平均少なくとも 1 個の R 基は、グループ (1) 又は (2) のいずれかのグループから選択されたポリエーテルでなければならず、(ii)いずれかのグループから選択された複数のポリエーテルが存在してもよく、(iii)プロピレンオキシド (C_3H_6O) の 20 %までの部分が、より高分子量のアルキレンオキシドで置き換えられてもよく、かつ、(iv)少なくとも 1 個のベンダントポリエーテルが X 部分でキャップされていなければならない。

13. 少なくとも 1 つの R 置換基がグループ (1) から選択される、請求の範囲 12 に記載のポリウレタン発泡体。

14. ポリエーテルを含む置換基である少なくとも 2 つの R 置換基があり、各々は、分子量又は EO / PO 比において互いに異なっている、請求の範囲 13 に記載のポリウレタン発泡体。

15. 和 $x + y$ が 40 を越える、請求の範囲 13 に記載のポリウレタン発泡体。

16. 比 x / y が 20 を越えない、請求の範囲 13 に記載のポリウレタン発泡体。

17. 全ポリエーテル置換基の混合平均分子量が 1000 ドルトンから 3000 ドルトンまでの範囲内にある、請求の範囲 13 に記載のポリウレタン発泡体。

18. 全ポリエーテル置換基の混合平均分子量が 1100 ドルトンから 2300 ドルトンまでの範囲内にある、請求の範囲 13 に記載のポリウレタン発泡体。

(5)

特表平11-501977

19. 少なくとも 1 つの R 置換基がグループ (2) から選択される、請求の範囲 12 に記載のポリウレタン発泡体。

20. 和 $x + y$ が 80 を越えない、請求の範囲 19 に

記載のポリウレタン発泡体。

21. 和 $x + y$ が 30 から 50 の範囲内にある、請求の範囲 19 に記載のポリウレタン発泡体。

22. 少なくとも 1 つの R 置換基はグループ (2) のポリエーテルから選択され、かつ、20 重量%以下のプロピレンオキシド残分を含み、なおかつ、混合平均分子量が 300 万至 750 ドルトンである、請求の範囲 19 に記載のポリウレタン発泡体。

(7)

特表平11-501977

【発明の詳細な説明】

エノールーエーテルでキャップしたポリエーテル及びそれから製造した界面活性剤

発明の背景

ポリウレタン発泡体(polyurethane foam)の製造においては、発泡体が自己支持性を持ち、不利益な気泡破壊、或いは凹みを受けなくなるように、界面活性剤を使用して、生成物を製造する化学反応が十分に完結するまで発泡体を安定にすることが必要である。硬化前に相当な程度に気泡が破壊された発泡体は高密度になり、好ましくない密度勾配とを有するようになるので、最低の使用量で、高度の発泡上昇を付与し、且つ殆ど気泡破壊を起さないと一般に理解されている効率が高いシリコーン界面活性剤を使用することが望ましい。一般に、前記界面活性剤は、高い通気性(airflow performance)をも付与することが望ましい。ここで通気性とは、空気が発泡体を通過することができる性質である。

ポリウレタン発泡体の製造に使用されるシリコーン界面活性剤の代表的なものは、シロキサン主鎖とポリエーテルベンダント基を有する物質（以下、“コポリマー”と云う）である。これについては米国特許第4, 147, 847号を参照されたい。ポリエーテルベンダントのグ

ラフトされていない末端をキャップする基の重要性は、軟質発泡体などの多くの応用面において知られている。例えば、米国特許第4, 687, 786号を参照されたい。従来より、ポリエーテルの大部分がキャップされなければならないと教示してきた。

アシルオキシ（例えばアセトキシ）、アルキル（例えばメチル）、カーボネート、或いはウレタン基等多くのキャップ基が知られている。最初の二つは最も一般的なものであって、各々利点と不利益な点がある。アセトキシーキャッピングは、使用される無水酢酸の全量の50%以上が廃酢酸として廃棄されるが、簡単で便利な方法である。実質的に100%のキャッピングが容易に達成されるが、酢酸塩キャップは、酸或いはアルカリ水に対して加水分解的に不安定でない。このことは、発泡体を製造する前に、界面活性剤を水／アミン・プレミックス中に混合

する操作をする者にとって深刻な欠点である。

メチルーキャッピングは、水／アミン・プレミックスに対して実質的に極めて安定な、キャップされたヒドロキシル基を形成する。残念なことに、ウイリアムソン (Williamson) エーテル法は多くの課題を抱えている。キャッピング効率は、通常95%以下、典型的には90~93%である。キャッピング効率が低いと、通常、アセトキシーキャップされたポリエーテルに見られるような良好な通気特性を得ることができなくなる。さらに、当該方法は、毒性の塩化メチルガスの使用、及び大量の

NaCl廃棄物の分離と廃棄という問題を抱えている。アリルー末端ポリエーテルの場合、アルコキシドを発生させるための苛酷な条件のため、アリル基がプロペニル基に転化し、そのためポリエーテルの実質的な部分が後続のコポリマー合成工程で反応しなくなる。

(脱水素縮合及び／又はアセタールカップリングによる) 架橋結合を防止するためのハイドロシレーションの間、ポリエーテルOH基を保護するため、或る種のキャッピングも中間方法として単独で使用されてきた。エノールーエーテルキャッピングを採用している米国特許第3,794,673号を参照されたい。しかしながら、ハイドロシレーション反応が完了すると、エノールーエーテル基が酸条件下で加水分解され、架橋結合が無い、キャップされていない望ましいポリエーテルコポリマーが生成される。後年、この同じ方法を使用して電解質溶媒として使用するキャップされていないコポリマーが製造されていた ("コンビネーション ポリシロキサンウイズ ω -ヒドロキシオリゴ(オリシエチレン)サイドチェインズ" (Comb porosiloxanens with ω -hydroxyoligo(oxyethylene)side chains)、ポリマーブレティン (Polymer Bulletin), 20 (1988), 455-461)。上記のどのケースにおいても、発泡体を製造するのにエノールーエーテルでキャップされたコポリマーを使用しない、むしろ、途中で他の構造になる中間体だけが使用されていた。

発明の要約

(9)

特表平11-501977

本発明は、一般式 $M'' D_x D''_y T_z M''$ で表される優れた効果を有するコポリマーの用途を提供する。

ここで、 M'' は、 $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 、又は、 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ を、
 D は、 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ を、

D'' は、 $(CH_3)(R)SiO_{2/2}$ を、
 T は、 $CH_3SiO_{3/2}$ を表し、

x は約20乃至約220、 y は約5乃至約34、 z は4未満である。

R は、1乃至18個の炭素原子を有するアルキル、アリール及びアルアルキル基、及び下記の2つのグループ(1)及び(2)から選択されたポリエーテルから得られたポリエーテルを含有する置換基から選択される。

まず、グループ(1)は、平均分子量が3000ドルトン以上のB-O(C₂H₄O)_a-(C₃H₆O)_b-R"ポリエーテルである。

ここで、Bは、C₂~C₄のアルキル橋状基であり、a'及びb'は各々独立に0又は正数、但しポリエーテルの総分子量が3000ドルトン以上である。

R"は、-H、炭素原子が1~18個のアルキル基、-C(O)R'"、-C(O)OR'"、-C(O)NHR'"、又は、Xを表す。

Xは、 $R'''_2 C=CR'''_2 - O - R'''_2$ 、又は、環式- $(CR'''_2)_r - Z_s - (CR'''_2)_r - CR'''_2 = CR'''_2 - O -$ から誘導されたエノールエーテルキャッピング部分を表す。

rは1乃至5、s及びr'は0乃至1、ZはO、S或いは SiR'''_2 を表す。

R'''は、-H、又は、炭素原子が8個までの一官能性アルキル、アルアルキル、或いはアリール基である。

次に、グループ(2)は、平均分子量が300~3000ドルトンであるB-O(C₂H₄O)_a-(C₃H₆O)_b-ポリエーテルである。

ここで、a''及びb''は、各々独立に0或いは正数、但しポリエーテルの総分子量は300~3000ドルトンであり、B、R''及びR'''の各部分は上記した通りである。

但し、(i)シリコーン主鎖当たり平均少なくとも1個のR基は、グループ(1)

(10)

特表平11-501977

又は(2)から選択されたポリエーテルでなければならず、(ii)いずれかのグループからの複数のポリエーテルが存在してもよい、(iii)プロピレンオキシド(C_3H_6O)の20%までの部分が、より高分子量のアルキレンオキシド部分で置換されていてもよく、かつ、(iv)少なくとも1個のペンドントポリエーテルが、X部分でキャップされていなければならない。

本発明は、本発明の方法によって製造されたポリウレタン発泡体をも含んでいる。

発明の詳細な説明

本発明は、エノールーエーテルでキャップされた、優れた加水分解安定性と高いキャッピング効率を有するコポリマーを、ポリウレタン発泡体の製造に使用する発明に関する。例えば、ポリエーテルのエノールーエーテルキャップは、アルコキシ化(alkoxylation)(カリウム金属及びアルコキシド、100℃までの温度で14時間)及びウイリアムソンエーテル合成(Williamson Ether synthesis)(ナトリウムメトキシド/トルエン・共沸混合物、120℃で5.5時間、次いで温度90℃以上で2.5時間、R-CIと共に加熱)後も残存していた。このことは、エノールーエーテルキャップが、アルカリ条件下において如何に強いかということを如実に証明している。

軟質ポリウレタン発泡体に適用する場合、少なくとも1つのポリエーテルはグループ(1)から選択されなければならず、かつ、分子量及び/又はエチレンオキシド(E O)/プロピレンオキシド(P O)比が異なる少なくとも2種のポリエーテルを使用しなければならない。和 $x+y$ は好ましくは40以上で、 x/y 比は好ましくは20を越えてはならない。軟質発泡体に適用する場合、全ポリエーテル(グループ(1)に属するものだけではない)の混合平均分子量(BAM W)は、1000~3

000ドルトンであることが望ましく、1100~2300ドルトンであることがより望ましい。

硬質ポリウレタン発泡体に適用する場合、1つのポリエーテルが望ましく、グ

(11)

特表平11-501977

ループ(2)から選択されることが望ましい。和 $x + y$ は 80 を越えないことが望ましく、好ましくは、30 ~ 50 の範囲である。

ポリエーテルの各グループの範囲内において、各々のグループは、単一のポリエーテル或いは複数のポリエーテルの混合物から構成されることができ、この際、この複数のポリエーテルの平均は、各々のグループの定義範囲内にあることを理解しなければならない。例えば、グループ(1)のポリエーテルから選択された2つのポリエーテルを、グループ(2)から選択された1つのポリエーテルと混合し、次いで、これら3つのポリエーテルを適当な SiH 流体と反応させる（これは、3 ポリエーテルブロックコポリマーと呼ぶことができる）。

両グループのポリエーテルベンダントは、前記ポリエーテルの範囲において、EOユニットとPOユニットのブロック又はランダムな配分から構成される。グループ(1)の範囲において、重量当たり約 30 ~ 60 %、より好ましくは約 40 % の EO 残分から成るポリエーテルベンダントの好ましいサブグループがある。斯かるポリエーテルは、3500 ドルトン以上、より好ましくは 4000 ドルトン以上の BAWW を有していることが好ましい。

グループ(2)のポリエーテルの好ましいサブセットは、20 重量%以下の PO を含有し、300 ~ 750 ドルトンの範囲の BAWW を有している。

異なるキャッピング基を有する異なるポリエーテルを使用することもできる。例えば、2つのポリエーテルのコポリマーにおいて、グループ(1)のポリエーテルはエノールエーテルでキャップされ、グループ(2)のポリエーテルはメチルでキャップされる。R'''' 中のこれらのエノールエーテルでないキャッピング基は、好ましくは、-C(O)CH₃、-CH₃、或いは-(t-ブチル)である。適当な R''' 部分は、メチル、エチル、プロピル、ベンジル、及びフェニルである。

アルキル、アリール或いはアルアルキルベンダント基をシリコーン主鎖に結合させてもよく、これらは対応するオレフィン類から誘導される。実例としては、1-オクテン、2-メチル-1-塩化アリル、シアノ化アリル、2-メチル-1-ペンテン、置換ビニルベンゼン、及びノルボルネン誘導体がある。

(12)

特表平11-501977

本発明のコポリマーの製造には如何なるエノールエーテルを使用してもよい。適當なエノールエーテルとしては以下のようなものがある。すなわち、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-或いはイソープチルビニルエーテル、イソープロピルビニルエーテル、2、3-或いは2、5-ジヒドロフラン（反応条件下で後者が前者に異性化する）、2、3-ジヒドロビラン、2-

メトキシ-2、3-ジヒドロビラン、2-クロロエチルビニルエーテル、エチル1-プロペニルエーテル、エチルイソプロペニルエーテル、メチルイソプロペニルエーテル、フェニルビニルエーテル、フェニルイソプロペニルエーテル、メチルシクロヘキセニルエーテル、メチルシクロベンテンニルエーテル、及びエチルシクロベンテンニルエーテルである。

本発明の組成物の幾つかは、比較的高粘稠で、且つ、好ましいことに、ポリウレタン発泡体に使用する前に低粘度のビヒクルに溶解して、良好で再現性のある結果を生むことが分かった。コポリマーを希釈して、その粘度を、25℃で約2000センチストークス以下にすることが好ましい。代表的な希釈剤は、飽和、極性、高沸点のポリオール或いはポリエーテルである。

製造方法

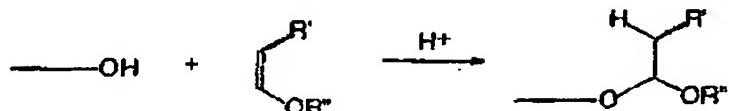
非加水分解性のコポリマーの製造方法は当業界において周知である。例えば、ここで引用する米国特許第4,814,403号、及び5,145,879号に記載されている。前記コポリマーのためのポリエーテルの製造も当業界において周知である。例えば、米国特許第4,025,456号（第7カラム、第13行目）に記載がある。このようなポリエーテルの製造方法によって、ヒドロキシ末端がキャップされたポリエーテル類が製造さ

れる。これらヒドロキシ基は、ヒドロシレーション反応前にエノールエーテルでキャップされ、本発明のコポリマーが製造され、或いはポリエーテルがポリシロキサン主鎖にグラフトされた後で、エノールエーテルでキャップされる。キャッピングは、ヒドロシレーション前に行なって、本発明のコポリマーを製造することが好ましい。

(13)

特表平11-501977

キャッピング反応は次式のように進行する。



反応は、定量的で、迅速で、温和な発熱反応で、副生成物を発生させず、且つ副反応が殆ど発生しない。反応は、無溶媒下で実施される。反応物は、化学量論的当量が好ましいが、キャッピングを95%以上という高率で得るには、僅かに(約10%)モル過剰量のエノールを使用する必要がある。反応は、大気圧下で、10℃～80℃で進行する。約0.01～1重量%の酸を使用することが必要であるが、約0.2重量%が好ましい(これは、0.1～2.0当%酸に相当する)。

濃硫酸が、キャッピング反応で酸として良好に作用する。A-18 Resin(ロームアンドハース社(Rhom & Haas)より入手可能なイオン交換樹脂)等の支持触媒も良好に作用し、作業を容易にする。p-トルエンスルfonyl酸(PTSA)は、供給される混合ポリエー

テルにあまり溶解しないので、反応を進行させるには、緩やかに温めることが必要である(50℃以上になると脱色するので、発熱の有無に拘らず45℃かそれ以下に維持するように留意することが必要である)。

エチルビニルエーテル(EVE)等のエノールを使用する時は特段の注意を要する。高温では、2つのポリエーテルを効率よくカップリングさせる副反応が起きるが、2,3-ジヒドロ-4H-ビランのようなエノールを使用するとこのような副反応は起きない。ポリエーテルのカップリングが顕著になると、コポリマーが架橋し、高粘度になり、ゲル化する恐れがあるので、極めて好ましくない。有利なことには、このようなカップリングは、反応を10℃以下に維持することによって最少にすることができる。

EVEに関する他の問題は、アルコールの不存在下で、ホモ重合する傾向があり、そのため色の濃い物質が生成されることである。そのため、キャッピング反

(14)

特表平11-501977

応を加速させるのに高過剰のエノールーエーテルを使用することができないが、EVEはカップリング反応に対して極めて反応性がよく、低過剰で良好なキャビングを可能にする。

キャッピング反応が完了すると、生成されたコポリマーのpHをpH=7以上に維持して、水の存在に起因する戻り反応を防止することが重要である。酸触媒は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、或いはトリメチル、若

しくはトリプチルーアミン等の第三アミンで容易に中和される。炭酸塩の場合、後続工程で滤過する必要がある。水性塩基の使用は、中和工程の間、水による、戻り反応が発生があるので、好ましくない。生成物を樹脂から容易にデカントでき、次いで少量のアミンを添加して高pHを維持することができるので、支持酸触媒が好ましい。

用途

本発明のコポリマーは、当業界に周知の方法、即ち、(a) 1分子当たり平均2個以上のヒドロキシル基を含むポリエーテルポリオール：(b) 有機ジイソシアナート：(c) 少なくとも一種の触媒；(d) 任意成分としての塩化メチレン等の発泡助剤：(e) 水：及び(f) 前記定義したコポリマー界面活性剤から通常製造されるポリウレタン発泡体の製造に使用される。

本発明で使用されるポリオールは、下記に例示するポリエーテルポリオールであるが、これらに限定されない：(a) ポリヒドロキシアルカンのアルキレンオキシド付加物；(b) 非還元性糖及び糖誘導体のアルキレンオキシド付加物；(c) リフエノールのアルキレンオキシド付加物；及び(d) ポリアミン及びポリヒドロキシアミンのアルキレンオキシド付加物。通常、2乃至4個の炭素原子を有するアルキレンオキシドが使用されるが、ブ

ロビレンオキシド、エチレンオキシド、及びこれらの混合物が特に好ましい。

ツエレビチノフ法(Zerewitinoff method)によって定量される活性水素を含む物質をある程度使用することができるので、広義には、ポリオールに包含される。例えば、アミン-末端ポリエーテルポリオール、ヒドロキシル-末端ポリブタ

ジエン-ポリオール等多くのものが知られており、少量成分として上述した従来のポリエーテルポリオールと併用される。

一般に、ポリオール成分の当量は、約400乃至約1500グラム/当量の範囲であり、エチレンオキシド含量は20%以下である。好ましくは、前記当量は、約500~約1300グラム/当量の範囲、そして最も好ましくは約75~1250グラム/当量の範囲である。ポリオール或いはポリオールブレンドのヒドロキシ官能価は少なくとも2でなければならない。前記当量は、ヒドロキシル価で決定される。ヒドロキシル価は、ポリオール1グラムから製造される十分にアセチル化された誘導体を完全に加水分解するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数と定義される。ヒドロキシル価と当量との関係は、等式、 $O H = 56 \cdot 100 / \text{当量}$ [ここでOHはポリオールのヒドロキシル価に等しい] によって定義される。従って、ポリオールは、好ましくは、約43~約110の範囲、より好ましくは約45~約75の範囲のヒドロキシル価を有している。

好ましくは、ポリオールは、ボリ(オキシプロピレン)及びボリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)トリオールである。エチレンオキシドを使用する場合は、如何なる方法によってでもポリマー鎖に沿って結合される。他の方法を述べれば、エチレンオキシドは、末端ブロックとして内部ブロックに結合させるか、或いはポリオール鎖に沿って不規則に分布させることができる。然しながら、ポリオールのエチレンオキシド含量とその結合方法は、好ましくは、前述した通りである。従って、エチレンオキシドは、約20重量%以下、好ましくは約15重量%以下の量で使用され、主としてポリオール鎖の内部に配置される。それ故、ポリオールは、好ましくは、実質的に第二ヒドロキシルである。

全ポリオール成分の一部を、反応性モノマーがポリオール内で既に重合されているポリオールポリマーの形で添加し、ポリオール内のポリマー固体の安定な分散物を生成するのが好ましい。

ポリオールの使用量は、生成しようとする生成物の量によって決定され、当業者なら容易に決定することができる。

本発明によるポリウレタン発泡体を製造するのに有用な有機イソシアナートは

(16)

特表平11-501977

、平均して、約1個半乃至約6個のイソシアナート基、好ましくは約2個のイソシアナート基を有している。適当な有機ポリイソシアナートは、炭化水素ジイソシアナート、例えば、アルキレンジイソ

シアナート、及びアリールジイソシアナート、より特定すれば、ジフェニルメタンジイソシアナート、及びトルエンジイソシアナート（“TDI”）である。好ましいポリイソシアナートは、官能価が約2で、本明細書では単にTDIと呼称する2、4-及び2、6-トルエンジイソシアナート及びそれらの混合物である。最も好ましいポリイソシアナートは、80/20TDI（即ち、2、4-トルエンジイソシアナート80%と2、6-トルエンジイソシアナート20%の混合物）である。

イソシアナートの使用量は、希望する発泡体のインデクス及び製造される発泡体の最終物性に依存している。インデクスが100の場合、ポリオール成分及び系中で他の活性水素を含む成分とを反応させるのに要するイソシアナートの化学量論的当量である。本発明は、広範なインデクス範囲、例えば60-120の範囲で実施されるが、好ましい使用範囲は、インデクス80-115、最も好ましいインデクス範囲は85-95である。

水は、イソシアナートとの反応によって二酸化炭素を生成する唯一の好ましい発泡剤である。水は、約1~12pphp（ポリオール100部当たりの部数）、好ましくは2~10pphpの範囲で使用されるべきである。発泡体インデクスが100以下の場合、化学量論的過剰量の水が、反応の一部としてではなく、気化することによって冷却し、発泡し、二酸化炭素を発生する。本発明において、二酸化炭素、塩化メチレン、炭素原子1-3

個のハロカーボン、及び均等な他の不活性発泡剤等を、水と一緒に、或いは水の代わりに使用することができる。

触媒成分は、標準的な第三アミン及び有機金属ポリウレタン触媒の一種、或いはそれらの組合せで、使用量は反応混合物の重量当り約0.0001-5%である。適当な触媒の例としては、カルボン酸のジアルキル錫塩、有機酸の錫塩、ト

(17)

特許平11-501977

リエチレンジアミン (T E D A) 、ビス (2, 2-ジメチルアミノエチル) エーテル、及び当業界に周知の類似の成分が例示されるが、これらに限定されない。

発泡体を製造する種々の成分の相対量は、厳密に臨界的ではない。ポリエーテルポリオール及びポリイソシアナートが大量部存在し、これら2つの成分の相対量は当業界に周知である。発泡剤、触媒、及び界面活性剤は各々少量部存在して反応混合物を発泡させる。触媒は触媒量、即ち反応を触媒し、硬質で、柔軟性があり、微孔性で高レジリエンスの成形ポリウレタン発泡体を適正な速度で製造するのに必要な量で存在し、界面活性剤は、発泡体を安定化し、希望する物性を達成するのに効果的な十分量、代表的にはポリオール100部当り約0.1-8部(pphp)、好みしくは0.3-3pphp存在する。

実施例

実施例1 - 安定性研究

ピランキャップの安定性をテストするため、米国特許第3, 794, 673号(実施例1)に記載されている条件で、メチルトリグリコール(MTG)を2, 3-ジヒドロ-4H-ピランでキャップした。GC分析の結果、97%のキャッピングが達成されていた。生成物質のサンプル(0.35g)を、従来の軟質発泡体配合物水/アミン・ブレミクス(5.5:0.2 wt/wt 水/A-200アミン混合物の1.15g)と混合した。同様に、アセトキシ基及びアルキル基キャップしたMTGと、従来の水/アミン・ブレミクスとの混合物を製造した(アルキル=C₁H₅及びMTG-アセテート(MTG-Ac)は従来の方法で製造した)。種々のキャップ基の室温での加水分解をGCで確認した。表1の結果は、キャップが約15~20%にまで急速に解離したアセトキシ基を示しているが、この値は遊離した酢酸が混合物中のアミンの総てを中和する量と略同じである。ピランでキャップされた物質は、アルキル基でキャップされたポリエーテルに比肩できる優れた安定性を示している。

(18)

特表平11-501977

表1 水／アミン・プレミックスに対するキャッピング基の安定性

| 時 間 (時) | アセトキシ | | ビラン | | アルキル | |
|------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | キャップ(%) | 変化(%) | キャップ(%) | 変化(%) | キャップ(%) | 変化(%) |
| 0 | 94% | 0% | 96% | 0% | 88% | 0% |
| 14 | 83% | 12% | 96% | 0% | 88% | 0% |
| 37.5 | 78% | 17% | 94% | 2% | 82% | 7% |
| 60.5 | 81% | 13% | 96% | 0% | 88% | 0% |
| 85.8 | 81% | 14% | 96% | 0% | 88% | 0% |

より高濃度の水／アミン混合物で上記の実験を繰返した。種々のキャップしたポリエーテル (~ 0.4 g) を、A-99 (通常の軟質発泡体アミン触媒) の 1 : 1 混合物及び水 (~ 1.1 g) と混合した。次いで、サンプルを 62°C に加熱し、加水分解を GC で観察した。表2の結果は、エノールエーテルキャップ (2,3-ジヒドロ-4H-ビラン) の安定性は、アルキルキャップのそれに比肩できるが、アセトキシキャップが殆ど定量的に解製していることを証明している。

表2 高濃度水／アミン・プレミックスに対するキャッピング基の安定性

(62°C)

| 時 間 (時) | アセトキシ | | ビラン | | アルキル | |
|------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | キャップ(%) | 変化(%) | キャップ(%) | 変化(%) | キャップ(%) | 変化(%) |
| 0 | 99% | 0% | 97% | 0% | 88% | 0% |
| 11 | 88% | 9% | 97% | 0% | 88% | 0% |
| 31 | 63% | 34% | 97% | 0% | 88% | 0% |
| 125 | 11% | 88% | 97% | 0% | 88% | 0% |
| 147 | 8% | 92% | — | — | 88% | 0% |
| 315 | 1% | 99% | 97% | 0% | 88% | 0% |

実施例2 - キャッピング効率

種々の酸触媒を使用して、コポリマー合成に用いる広範な種類の従来のポリエーテルをエノールエーテルでキャップした。通常約 95% 2° アルコールである 40 重量% EO 流体のような、ランダム混合の供給ポリエーテルを使用してさえ (ポリエーテル製造の最終工程の間の PO 反応が緩慢であることに起因して)、優れた結果が得られた。従って表3は、本発明による技術によれば、高分子量

(19)

特表平11-501977

、高2°ヒドロキシポリエーテルでさえ、極めて効率的にキャップできることを示している。

表3 代表的なキャッピング結果

| ポリエーテル* | エノール-エーテル (過剰%) | 酸触媒 | キャッピング (%) |
|----------|----------------------|--------------------------------|---------------|
| 100HA550 | 2,3-ジヒドロ-4H-ビラン(50%) | PTSA | >98 |
| | 好化ニルエーテル(14%) | A-18樹脂 | >98 |
| 40HA1500 | 2,3-ジヒドロ-4H-ビラン(50%) | PTSA | >98 |
| | 好化ニルエーテル(14%) | A-18樹脂 | ~98 |
| | 好化ニルエーテル(25%) | H ₂ SO ₄ | >98 |
| 40HA4000 | 2,3-ジヒドロ-4H-ビラン(50%) | PTSA | >98 |
| | 好化ニルエーテル(25%) | H ₂ SO ₄ | >98 |
| 75HA750 | 2,3-ジヒドロ-4H-ビラン(50%) | PTSA | ~98 |

*これらは、アリルアルコールから出発したポリエーテルで、“HA”の前の数字は重量%EOを示しており、“HA”の後の数字はポリエーテルの分子量を示している。キャッピング効率はIRによって確認した。

実施例3 - 軟質ポリウレタン発泡体の製造

以下の実施例において、有機金属化合物の取り扱いを含む総ての反応は不活性雰囲気で実施した。市販の試薬をそのまま精製せずに使用した。

用語“力値(potency)”とは、界面活性剤が、発泡体を製造する間、発泡体を安定にする能力である。高力値の界面活性剤は、発泡体製造の間、発泡体の膨張の高さ(heights of rise)を高くし、表層の凹み量(top collapse)を比較的少量に抑えることができる。一般に、少量の使用量で、より高い及び／又は良好な膨張上昇を得ることが望ましい。用語“加工寛容度”は、発泡体組成物が、希望する物性を有する生成物を製造している間、配合剤、或いはその量の変化を受け入れるということである。軟質発泡体に適用する場合、これは、界面活性剤、或いは触媒を大量に使用した場合における、発泡体の物性(通気性等)の比較的小さな変化を表す。用語“通気性”、或いは“通氣”は、硬化した発泡体が、気体を通過させることができる能力のことである。“気密(tight)”な発泡体は通気性

(20)

特表平11-501977

が低く、一方“オープン(open)”発泡体は通気性が高く、気体を容易に通過させると云われている。

均一な通気性とは、発泡体製造において、低使用量、通常使用量、及び高使用量において比較的一定の通気性を維持して界面活性剤が機能する性質のことである。低使用量は典型的には0.7~1.0pphpの範囲である。

通常の使用量は1~3pphpで、高使用量は3pphp以上である。一般に、通気性能は、良好で且つ均一であることが好ましい。

L-6900(キャップされていないポリエーテルを含む)、L-618、及びL-580(アセトキシーやアルキル-キャップしたポリエーテルを含む)と呼称されている化合物は従来のコポリマー界面活性剤である。発泡剤U-11はCCl₃Fである。ARCOL[®]ポリオール16-56は、ARCO社から入手できる市販品で、CAS登録番号がNo. 9082-00-2である。トルエンジイソシアナート(TDI)は、2,4-異性体約80%と、2,6-異性体約20%との混合物であって、過剰量使用した。NIAK[®]触媒A-200とA-99は、第三アミン触媒で、OSIスペシャルティーズ(OSI Specialties)社から入手できる。

キャッピング反応を追跡、確認する最も便利な方法は、赤外(IR)分光分析(c.a. 3500 cm⁻¹)によるOH領域の観察である。水による干渉を避けるため、反応及び/又はIR分析のためのサンプリングに先立ち、先ずポリエーテルを0.2容量以上(\geq 0.2容量)のトルエンと混合し、次いでトルエン真空をストリッピングしてトレース量の水を共沸分離した。

使用したエチルビニルエーテルは、防腐剤(preservative)として0.1%のKOHを含んでいるので、この点を考慮に入れて酸触媒の量を計算した(使用した酸の重

量%は、ポリエーテル或いはエノールエーテルによってもたらされる塩基で中和される以上の量であると報告されている)。A-18樹脂(ロームアンドハース(Rohm and Haas))は4.57 meq酸/グラムと報告されている。

ポリエーテルを2, 3-ジヒドロ-4H-ビラン(DHP)でキャップする代表的な方法は、ポリエーテルを、(機械搅拌器、温度計、窒素導入口、及び蒸留ヘッドを備えた)四つ首フラスコへ充填し、次いで10-50%当量過剰の2, 3-ジヒドロ-4H-ビラン(DHP)を添加する工程を含んでいる。もしも、物質が高粘度の場合は、トルエン等の(ヒドロキシルを含まない)不活性溶媒が添加された。触媒(0.2重量%PTSA或いはH₂SO₄)を添加し、内容物を、(PTSAを溶解するのに必要な緩やかな加熱)45℃以下に維持した。1~2時間後、反応混合物をIRでテストして反応が完結しているか否か確認した。塩基(好ましくは、Na₂CO₃或いは第三アミン)を添加し、得た粗生成物を真空吸引して、過剰のDHP、軽質物、或いは溶媒(使用していれば)を除去し、遠過(白濁している場合)し、500-2000ppmの第三アミンで処理してpHを実質的に7以上にした。GPC分析の結果、DHPでキャップしたポリエーテル以外にダイマーは検知できなかった。例えば、上記の方法に統いて、乾燥アリルアルコールから出発した40HA4000ポリエーテル698g及び

DHP28gを、PTSA1.3gで、1Lのフラフコ中で45℃で1時間処理した。IR分析の結果、残留OHは存在しなかった。14.5gのK₂CO₃を添加して、得た混合物を一昼夜搅拌した。遠過後、1.3gのトリブチルアミンを添加し、粗生成物を真空ストリビングした(50℃で、5mmHgの圧力下、2時間)。

EVEをキャッピングする代表的な方法は、(搅拌器、温度計、窒素導入口を有する圧力均等添加漏斗、及び蒸留ヘッドを備えた)500Lの四つ首フラスコへ、220gの乾燥ポリエーテルを充填する工程を含んでいた。ポリエーテルが高粘度の場合は、(ヒドロキシルを含まない)トルエン等の不活性溶媒を使用した。触媒(0.2wt%H₂SO₄、或いは3mlのA-18樹脂)をポリエーテルに添加し、10℃以下に冷却した。当量の不活性物質(例えば、遅い添加速度及びEVEの偏在防止に寄与するトルエン)中に分散された10~25%当量過剰のEVEを、10℃以下に維持されている添加漏斗を通して、およそ1時間に亘って添加した。2時間後(10℃以下で)、反応が完結しているか否か、反

応混合物をテストした（必要ならば、更にEVEを添加する）。塩基（好ましくは、 Na_2CO_3 或いは第三アミン）を添加し、得た粗生成物を真空ストリッピングして過剰のEVE、及び軽質、或いは溶媒（使用している場合）を除去し、滤過し、500~2000 ppmの第三アミンで処理してpHを実質的7以上にした。上記の方法に続い

て、例えば、トルエン共騰混合物法によって220gのアリルアルコール40H A1500ポリエーテルを乾燥した。ポリエーテルを4~7°Cに冷却し、0.12gの H_2SO_4 を添加した。圧力均等添加漏斗に、12.1gのEVE（14%過剰）、及び当量のトルエンを充填した。温度を10°C以下に維持して、おおよそ1時間に亘ってEVEをゆっくりと添加した。最後にEVEを添加した時、緑色を帯びた色が広がった。IR分析の結果、残留OHは存在していなかった。過剰のトリメチレンアミンを30分間で吹き込み（直ちにこの色が消えて、薄いきれいな黄色になった）、得た物質を0.43gのトリブチルアミンと共に一昼夜攪拌した。得た物質を真空ストリッピング（110°Cで、5mmHgの圧力下、1時間して、錫朱色のキャップされたポリエーテルを產生した。GPC分析の結果、ポリエーテルの9~10%がダイマーであることを示していた。

シロキサンの代表的な製造法は以下の通りである。機械搅拌器、還流冷却器、及び温度計を備えているフラスコに、希望する $M''D'x D', T_2M''$ 、ポリエーテルの混合物、及び（必要ならば）溶媒を窒素の正圧下で充填した。バッファー（例えば、トリブチルアミン）を添加し、混合物を攪拌し、80~85°Cに加熱し、ヘキサクロロ白金酸のエタノール溶液（25ppmPt）を添加した。5~15°C発熱し、その後反応は約40分間進行させた。揮発性の溶媒、或いは副生成物を、真空下に除去

し、得たコポリマー生成物を室温に冷却し、必要に応じて重炭酸ナトリウム、或いは第三アミン（酸性の場合）で中和した。表4は各コポリマーの正確な原料充填物を示している。

(23)

特表平11-501977

表4 代表的なコポリマー配合

| サンプル | BAMW | ポリ-テル1 | 重量 | ポリ-テル2 | 重量 | S I H液体 | 重量 | トド(重量) |
|------|------|-----------------|------|-----------------|------|--------------------------------------|------|--------|
| A | 2100 | 40HA4000MWI-Pyr | 18.2 | 40HA1500MWI-Pyr | 20.0 | MD ₇₂ D' _{4,5} D | 13.8 | 21.4 |
| B | 2300 | 40HA4000MWI-Pyr | 20.2 | 40HA1500MWI-Pyr | 18.9 | MD ₇₂ D' _{4,5} D | 12.9 | 21.4 |
| C | 1265 | 40HA4000MWI-Pyr | 44.7 | 100HA550-Pyr | 27.2 | MD ₆₈ D' _{7,5} D | 28.1 | 42.9 |
| D | 1400 | 40HA4000MWI-Pyr | 49.8 | 100HA550-Pyr | 24.1 | MD ₆₈ D' _{7,5} D | 26.1 | 42.9 |
| E | 750 | 75HA750MWI-Pyr | 67.2 | なし | - | MD ₄₂ D' _{7,5} D | 32.8 | 0 |
| F | 2100 | 40HA4000MWI-EVE | 31.2 | 40HA1500MWI-EVE | 41.0 | MD ₇₂ D' _{4,5} D | 27.9 | 43 |
| G | 2300 | 40HA4000MWI-EVE | 39.4 | 40HA1500MWI-EVE | 34.6 | MD ₇₂ D' _{4,5} D | 26.0 | 43 |

ポリウレタン発泡体配合物中の界面活性剤を下記の表5に示したように評価した。評価方法は以下の通りである。32オンスの紙コップに、ARCOL[®]ポリオール16-56(250g)、評価しようとする界面活性剤、アミン／水ブレミクス、及び塩化メチレンを充填した。均等に離隔された0.5インチ巾の垂直なバフルを4枚備えた真鍮製混合バフルをコップの中に挿入し、混合物を、スクリュー羽根の付いたドリルプレスを使用して、2150 rpmで15秒間攪拌した。20秒後、オールタン酸第一錫(0.575g, 0.46mL)を反応混合物に添加した。タイマーを始動させ、混合物を8秒間攪拌してから、さらに7秒間攪拌を続けながら、80/20TDI(173.6g)を添加した。次いで、攪拌を停止し、反応混合物を5ガロンのプラスチック容器

(5ガロン、ライナー付き)に移し換えた。この容器を、総計10秒間逆さまにした。発泡体が膨張した最大高さ、1分後の表層部のへこみ量、及び発泡時間をソナー検知器で記録した。発泡体を120℃で約10分間オープンの中に入れ、次いで一昼夜室温にまで冷却した。発泡体を、帶鋸で切り開き、評価用サンプルを作成した。4"×4"×1/2"のサンプル片をバンスライサーで中心から裁断した。各サンプルの気泡の大きさ(一般に、発泡体の“構造”と云われている)を評価し(価が低い程良好である)、そして(背圧が0.5インチ(水)に調整され、空気の流れを標準立方フィート/分で読取る)ノブコ(Nopco)通気性測定器を使用して発泡体の通気性を評価した。このノブコ装置は、ジョーンズ・アンド・フェスマン(Jones and Fesman)著、J.セルラー・プラスチックス(J.Cellular Plastics), 1, 3-19 (1965)に記載されている。概して、粗の

気泡構造は好ましくなく、通常、通気性が非常に低くなる。過度に粗になると、スponジ状、或いは一部が凹んだ発泡体になり、気泡の大きさや通気性の評価ができなくなることがある。

表5 軟質ポリウレタン発泡体のテスト配合表

| 材 料 | pphp(wt.) |
|--------------------|-----------|
| ARCOL® ポリオール 16-56 | 100 |
| 蒸留水 | 6.5 |
| NIAK® 触媒 A-200 | 0.12 |
| 塩化メチレン | 24 |
| オクタン酸第一錫 | 0.23 |
| TDI | 83 |
| 界面活性剤 | 変性* |

* 希釈剤を含む界面活性剤を、含有されているコポリマーが他の材料と同じになるように評価した（表5及び6の“pphp”は含有されているコポリマーに対する単位である）

表6は、従来の界面活性剤L-618（アセトキシーキャップ）及びL-580（アルキルーキャップ）と比較して、反応性及び発泡体の性能が優れていることを示している。EVEでキャップしたコポリマーは、これらの材料が最も多く使用されている（使用するテスト配合物が、大きな応力を受けて、且つ市販の界面活性剤の多くが、低使用量で高い構造値を示す）アジア／太平洋地域で典型的な使用量（3～5 pphp或いはそれ以上）で優れた発泡体性能を示した。EVEでキャップした材料は、（L-580）に比較して安定した通気性能を有していて、本発明による100%近いキャッシング可能性の利点を証明している。

(25)

特表平11-501977

表 6

エノールエーテルでキャップしたポリエーテルを用いて製造した界面活性剤の軟質発泡体テスト

| テストサンプル | 使用レベル(pphp) | 最終高さ(cm) | 表層の凹み(cm) | 通気量(NOPCO) | 構造 | I F D(26%) | 密度(1b/1l ³) | コメント |
|---------|-------------|----------|-----------|------------|----|------------|-------------------------|--------|
| F | 1 | 18.56 | 5.57 | 21.0 | 15 | 17.50 | 0.92 | ソフトブロー |
| F | 3 | 24.34 | 1.44 | 60.0 | 8 | 23.60 | 0.69 | ソフトブロー |
| G | 1 | 20.22 | 3.92 | 20.0 | 15 | 18.72 | 0.81 | ソフトブロー |
| G | 3 | 24.75 | 2.27 | 56.0 | 8 | 22.91 | 0.68 | ソフトブロー |
| L-580 | 1 | 25.36 | 1.25 | 149.0 | 8 | 21.60 | 0.67 | ソフトブロー |
| L-580 | 3 | 27.24 | 0.40 | 21.0 | 8 | 24.85 | 0.66 | ソフトブロー |
| A | 1 | 21.14 | 3.42 | 227 | 8 | 20.12 | 0.71 | ソフトブロー |
| A | 3 | 25.16 | 1.00 | 50 | 8 | 26.65 | 0.67 | ソフトブロー |
| B | 1 | 22.53 | 2.41 | 191 | 9 | 12.99 | 0.71 | ソフトブロー |
| B | 3 | 25.55 | 0.82 | 29 | 8 | 25.77 | 0.65 | 良好なブロー |
| L-580 | 1 | 23.3 | 2.9 | 127 | 9 | 23 | 0.7 | 標準的ブロー |
| L-580 | 3 | 28.0 | 0.2 | 13 | 8 | 23.5 | 0.6 | 標準的ブロー |
| C | 1 | 22.48 | 1.84 | 102 | 12 | 21.13 | 0.73 | ソフトブロー |
| C | 3 | 25.99 | 1.03 | 60 | 9 | 23.51 | 0.66 | ソフトブロー |
| D | 1 | 24.13 | 2.26 | 98 | 12 | 22.57 | 0.73 | ソフトブロー |
| D | 3 | 25.99 | 0.83 | 32 | 9 | 25.38 | 0.68 | ソフトブロー |
| L-618 | 1 | 21.7 | 3.1 | 160 | 10 | 23.4 | 0.8 | 標準的ブロー |
| L-618 | 3 | 25.2 | 1.6 | 84 | 9 | 22.9 | 0.7 | 標準的ブロー |

望ましい水／アミンプレミクス安定性を証明するため、2、3-ジヒドロビラニーキャップコポリマー（コポリマーB）及びそのメチルーキャップ類似物（コポリマーH）を、各々、ポリウレタン発泡体を製造するのに使用した水／アミンプレミクスと混合した。各混合物を暫くの間72℃に加熱した。サンプルを周囲温度に冷却し、よく混合し、次いで界面活性剤（約1pphpで入手した界面活性剤）と水／アミンプレミクスの代わりに従来のボ

リウレタン発泡体の中で評価した。表7に示す結果は、（大体年間の周囲温度に等しい）70℃以上で、670時間以上に亘って発泡体の性能に損失がないことを明確に示している。

(26)

特表平11-501977

表7 発泡体の水／アミン・プレミックス安定性テスト

| 時間(時) | 高さ(cm) | | 通気量A/F (ml/PCO) | | 構造 | |
|-------|--------|-------|-----------------|----|----|---|
| | B | H | B | H | B | H |
| 初期 | 38.77 | 40.35 | 49 | 88 | 5 | 4 |
| 24 | 39.31 | 41.14 | 50 | 57 | 5 | 4 |
| 144 | 39.93 | 42.4 | 35 | 72 | 6 | 5 |
| 240 | 38.09 | 40.3 | 51 | 63 | 4 | 4 |
| 600 | 37.84 | 40.43 | 36 | 64 | 4 | 4 |
| 672 | 37.55 | 39.78 | 51 | 57 | 5 | 4 |

(27)

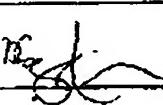
特表平11-501977

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US96/29411

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) C08J 9/08; C08G 1/04 US CL 521/710, 112, 155, 164, 174 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|---|--|---|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 521/710, 112, 155, 164, 174 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X, P | US 5,489,617 A (MILLER ET AL.) 06 February 1996, see the entire document. | 1-22 |
| X | US 5,130,344 A (KOLLMEIER ET AL.) 14 July 1992, see the entire document. | 1-22 |
| X | US 5,145,879 A (BUDNICK ET AL.) 08 September 1992, see the entire document. | 1-22 |
| X | US 5,321,051 A (BURKHART ET AL.) 14 June 1994, see the entire document. | 1-22 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" earlier documents published on or after the international filing date</p> <p>"C" documents which may show features on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)</p> <p>"D" documents referring to an oral disclosure, test, exhibition or other means</p> <p>"E" documents unpublished prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | | <p>"T" later documents published after the international filing date or priority date but not in conflict with the specific exception cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or inventive if it is disclosed in such documents</p> <p>"Y" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> |
| Date of the second compilation of the international search 18 APRIL 1997 | Date of mailing of the international search report 30 APR 1997 | |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3250 | Authorized officer JOHN M. COONEY JR.  Telephone No. (703) 308-1225 | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)xc